

Abstract not available for JP58066877

Abstract of corresponding document: U34515821

Calcined silica gels have been prepared and found to have improved properties for clarification of beers to prevent or reduce haze formation. The calcined silica gels are defined in terms of their physical properties and also in respect of the surface silanol groupings in terms of the infra-red spectrum peaks.

④日本国特許庁(JP)

④特許出願公告

④特許公報(B2)

昭63-38188

④Int.Cl.
C 12 H
1/02

識別記号

厅内整理番号
6946~4B

④公告 昭和63年(1988)7月28日

発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 ビールを処理する方法

④特願 昭58-165844

④公開 昭58-66877

④出願 昭58(1983)9月6日

④昭59(1984)4月16日

優先権主張

④1982年9月6日④イギリス(G.B.)④8225651

④発明者 ブライアン・ハワード・アームストロング

イギリス国チエシャー・ホール・メルローズ・クレスメント16

④発明者 ジェームス・フィリップ・クaine

イギリス国マーセイサイド・ウイアラム・プレントン・カンバーランド・アベニュー34

④出願人 ユニリーバー・ナーム
ヨーゼ・ベンノートシヤープ

オランダ国ロッテルダム・バージミースターズ・ヤコブブレーン1

④代理人 弁理士 浅村 誠 外2名
審査官 高木 茂樹

1

2

④特許請求の範囲

1 100m²/tから450m²/tまでの範囲の表面積、少なくとも0.86cc/tの細孔容積、及び100Aよりも大きい平均細孔直徑があり、且つ赤外線スペクトルには3760cm⁻¹にピークがあつて、單一表面シラノール基の存在を示し、1890cm⁻¹での吸光指數に対する3760cm⁻¹での吸光指數の比率では、2.2よりも大きい数を示す。焼成したシリカ・キセロゲルとビールを接触させ、且つシリカをビールから分離することから成ることを特徴とする、ビールを処理する方法。

2 焼成したシリカ・キセロゲルの粒度が5μから30μまでの範囲にあることを特徴とする、上記第1項に記載の方法。

3 焼成したシリカ・キセロゲルのソーダ含有量がNa₂O0.5重量%よりも少ないことを特徴とする、上記第1項又は第2項に記載の方法。

4 ソーダ含有量がNa₂O0.03重量%よりも少ないことを特徴とする、上記第3項に記載の方法。

5 焼成温度が450°Cから750°Cまでの範囲にあることを特徴とする、上記第1項、第2項、第3項、又は第4項に記載の方法。

6 1890cm⁻¹での吸光指數に対する3760cm⁻¹での

吸光指數の比率が3.6よりも大きい数であることを特徴とする、上記第1項から第5項までのいずれかの項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は焼成シリカ及びビール清澄法に関するものである。

更に詳細には、本発明は、ある種の焼成シリカ・ゲルの製造、及びビール清澄法に関するものである。

ビールから疊りを除去する際のシリカの使用に関しては、多年にわたつて多数の提案が行われた。例えば英國特許第838153号明細書はビール清澄のときの厳密に規定されたシリカ・キセロゲルの使用に関するものである。英國特許第831715号明細書では、更に粒度に関する制限をして、むしろもつと広い範囲のシリカ・キセロゲルを包含している。英國特許1279250号明細書では、ビールの清澄に表面積の非常に広いキセロゲルの使用を開示している。英國特許第1105818号明細書は、ビールの清澄での沈殿二酸化ケイ素の使用に関するものであり、且つ又適切な沈殿二酸化ケイ素の製造方法をも開示している。英國特許1215928号明細書では、初めてビールの清澄でのシリカ・

(2)

特公 昭 63-38188

3

4

セドロゲルの工業的な使用を顯示し、且つ先に使用した物質に関する、ある種の利点を示している。英國特許第1342102号明細書では、更に一般に吸着剤の製造を、更に明細には、クリソタイル・アスペストを酸で処理し、得られる生成物を洗浄し、乾燥し、且つ粉碎して、遊離シラノール基を十分に持つてある吸収剤シリカ/マグネシア組成物を生成することによる吸着剤の製造を接着している。

しかしながら、今では先行技術によるこれらの物質をある種のビールについて、ある種の清澄化方法で使用する場合に、結果は、これまでの改良の結果として、疊り除去方法から期待される基準を高めてきた工業にとって、まだ全く十分ではないことを確認した。

例えば、高密度のラガーを処理していくと、貯蔵寿命の長いことが必要な場合には、入手することのできるシリカ清澄化剤では、この改良を必ずしも常に達成することができるとは限らない。同様に、タンク内でシリカ清澄化剤を混合し、シリカをビールから沈降させることによってビールを処理しようとする場合には、ビールをシリカ清澄化剤でコーティングしてある装置を流通させることによるよりも、結果は必ずしも常に使用者にとって十分になるとは限らなかつた。指摘された更に別の欠点は、ある種のビールで低温殺菌後に疊りが認められたことである。これは、ビールを公知の清澄化剤で処理し、且つ低温殺菌した後の貯蔵中に起こり、且つこの独特の疊りを公知のシリカ物質で吸収させるのは、おぼつかないことが化学分析で見い出された。

この度、独特のシリカ・セドロゲルを確定し、且つこれに注意深く制御した焼成を施すことによつて、表面には高割合の単一シラノール基があり、ある種のビールの処理に有効な、ある形態のシリカ・セドロゲルを製造することができることを見い出した。

従つて、本発明では、 $100\text{m}^2/\text{g}$ から $450\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積、少なくとも $0.08\text{cc}/\text{g}$ の細孔容

積、及び $100\text{~}\mu$ よりも大きい平均細孔直徑(MPD)があり、且つ赤外線スペクトルでは、 3760cm^{-1} にピークがあつて、單一表面シラノール基の存在を示し、 1880cm^{-1} での吸光指數に対する 3760cm^{-1} での吸光指數の比率が 2.2 よりも大きな数を示す。焼成したキセロゲルとビールを接触させ、且つシリカをビールから分離することから成るビールの処理方法を提供するものである。

焼成条件は、遊離シラノールの生成、及びシリカ・セドロゲルに過度の高温を施す場合に、これらの構造の起こりうる損失に関して臨界的であることは明白である。シリカ業界では、耐熱性構造を確保するには、シリカのソーダ含有量を最小限にするべきことは周知であり、且つ本発明の好ましい形態では、ソーダ含有量は $\text{Na}_2\text{O} 0.5$ 重量%よりも少なくするが、 0.03 重量%よりも少ないので好ましい。本発明で提供する焼成ゲルを製造するのに好ましい焼成温度は 450°C から 750°C までの範囲であるが、しかし焼成工程中に注意深い制御すれば、もっと高い温度を使用することができるることは明白である。

英國特許第1342102号明細書では、熱処理に好ましい温度範囲は 240°C から 270°C までであり、且つ過度の温度で熱処理を行う場合には、仕上がりした製品の吸収能力が低下することを特に記載してあることに注目すべきである。高温ではシラノール基の結合のためにシロキサン基の生成が予想され、従つて吸収用の活性中心を減じることを示唆している。

これを製造するのに必要なむしろ複雑な方法にかんがみて、多くの公知の形態のシリカを基質とするビール清澄用物質よりも製造に費用がかかるが、扱いにくいビールに関するこれの顯著な利点にかんがみれば、これがビールの清澄にとって有効な物質の範囲に存在していることは言うまでもないことである。

本研究の過程中に、四種類のキセロゲルの試料を使用し、 120°C で乾燥し、 950°C までの高温で6時間焼成した、この結果を下記の第1表に示す。

(3)

特公昭63-38188

5

6

第 1 表
種々の温度で焼成したシリカの表面の特性

	強熱減量 (%)*	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cc/g)	MPD (AU)	吸光指数 比
キセロゲル1 120°Cで乾燥 550°Cで焼成 750°Cで焼成	8.27	725	0.46	26	1.26
	4.68	592	0.36	26	—
	2.51	420	0.23	22	—
キセロゲル2 120°Cで乾燥 550°Cで焼成 750°Cで焼成 950°Cで焼成	5.06	669	1.02	61	2.3
	3.06	409	1.10	108	4.7
	1.34	131	0.68	208	0.63
	0.18	5	0.06	480	6
キセロゲル3 120°Cで乾燥 550°Cで焼成 750°Cで焼成 950°Cで焼成	3.93	312	1.24	169	1.91
	2.95	282	1.52	216	3.20
	1.52	216	1.41	281	3.10
	0.85	49	0.10	82	0.49
キセロゲル4 120°Cで乾燥 550°Cで焼成 750°Cで焼成 950°Cで焼成	4.56	338	1.57	188	1.91
	2.64	287	1.71	238	3.20
	1.63	262	1.76	272	3.10
	0.59	213	0.30	56	0.49
エアロシル 煙霧シリカ	2.29	300			3.15

* 120°Cで予備乾燥してから、強熱損失は1100°Cで行った。

平均細孔直徑 (MPD) は、下記の方程式

$$40000 \times \frac{PV(cc/g)}{SA(m^2/g)} = MPD(AU)$$

に従つて、細孔容積及び表面積のデータから計算する。

乾燥し、且つ焼成したキセロゲルの試料を採取し、且つ使用して、標準ラガー-200目部、及び高密度ラガー試料 3 1/2L をピール 1 管 / g の投与割合で処理した。接触時間を24時間にした。これらの実験結果を下記の第2表に示す。

第 2 表
標準ラガー及び高密度ラガーのキセロゲル処理についてのSASPLデータ

	標準ラガー-SASPL△ml *24時間	高密度ラガー-SASPL△ml *24時間
キセロゲル1 120°C 550°C 750°C	0.8 0.2 0.1	0.6 0.3 0.1

(4)

特公 昭 63-38188

7

8

		標準ラガー SASPL△ml *24時間	高密度ラガー SASPL△ml *24時間
950°C		—	—
キセロゲル2	120°C	1.6	2.1
	550°C	2.3	2.3
	750°C	1.3	1.3
	950°C	—	0.1
キセロゲル3	120°C	1.6	1.9
	550°C	2.3	2.3
	750°C	2.8	2.6
	950°C	—	0.5
キセロゲル4	120°C	1.6	1.7
	550°C	2.7	2.1
	750°C	2.6	2.3
	950°C	—	0.1
「ヒドロゲル40」英國 特許第1215928号明細 書の第2表		1.8	1.5

※ シリカ／ビール接触時間

高密度のラガーの別の試料で、550°Cで焼成したキセロゲル4、及び英國特許第1215928号明細書のヒドロゲルの有効性の更に詳細な比較を行

却の反覆を行つて、癒りの発生を促進し、従つてビールのコロイド安定性の評価を行つた。この研究の詳細を下記の第3表に示す。

い、且つ処理したビールを濾過めにし、加熱／冷

第 3 表
ビールの安定化試験についての解析データ

処理	投与率 (g/l)	SASPL (△ml)	酸化ポリフェノール (ヘルム巻き単位)	ビール安定性 (SEC単位についての値)	HSV (ε秒)
対照ビール	—	—	172	0.8	139
ヒドロゲル	1.0	1.9	84	3.1	129
キセロゲル4/550°C	0.5	1.6	88	2.8	128
キセロゲル4/550°C	1.0	2.2	62	5.0	123

第3表についての注

(Ⅰ) SASPL—飽和硫酸アンモニウム沈殿濃度

△mlSASPLは未処理の対照ビールについての巻り度限界とシリカ処理したビールについての巻り度との差である。

(Ⅱ) 酸化性ポリフェノール

タンパク質巻りを誘発するビール中のポリフェノールを過酸化水素及びペルオキシダーゼで酸化し、生じた巻り(ヘルム(Hel)単位で検定してある巻り計で測定した)

(6)

特公 昭 63-38188

9

10

は、酸化したポリフェノールが硫酸シンコーンと反応すれば、存在する酸化性ポリフェノールの程度を示す。

参考文献：シーサー・トンプソン、イー・フォアワード・ジェー・インスト・ブリューイング (C. C. Thompson, E. Forward J Inst Brewing) 1988年、37ページ。

(iii) ビールの安定性

各処理ごと瓶4本のビールを0°Cで24時間冷却し、最初の冷却巻りを測定した。続いて7日間37°Cに保つてから0°Cに24時間保つて、再び冷却巻りを測定した。冷却巻りが48BC単位に達するまで、この反復を繰り返した。ビールの冷却巻りを59BC単位の水準にするのに必要な37°Cでの貯蔵時間がビールの安定性判定の規準になる。

(iv) HRV-上部保持値

これはルデイン法 (Radin method) を使用して測定した泡の安定性の測定標準である。